

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002042867
PUBLICATION DATE : 08-02-02

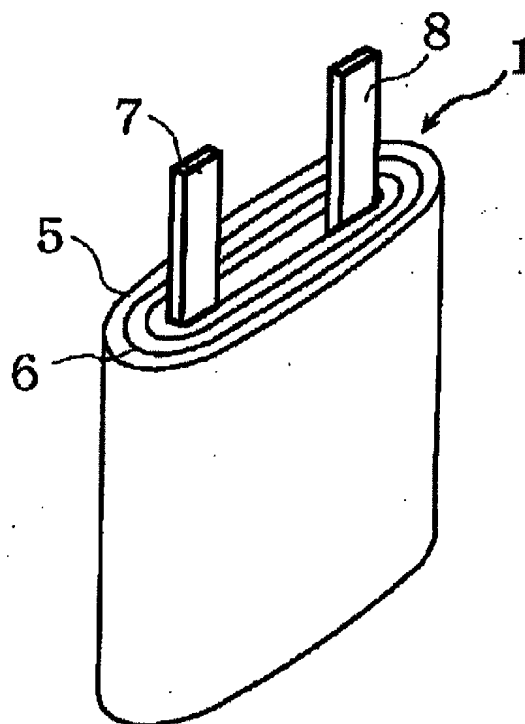
APPLICATION DATE : 31-07-00
APPLICATION NUMBER : 2000230892

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : UBUKAWA SATOSHI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 2/02 H01M 2/16
H01M 4/58

TITLE : LITHIUM ION SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the safety and cycle life of a lithium ion secondary battery by a self-completing means using the original mechanism of the battery without integrating a separately manufactured protecting circuit therein.

SOLUTION: This lithium ion secondary battery has a positive electrode having a lithium insertable/releasable compound as a positive electrode active material; a negative electrode having a lithium insertable/releasable material as a negative electrode active material; a nonaqueous electrolyte; and a separator interposed between the positive and negative electrodes. The separator is formed of unwoven fabric holding vinylidene polyfluoride in a swollen semi- solid state absorbing an electrolyte, in the cavities, and the capacity ratio of the negative electrode to the positive electrode is regulated to 0.6-0.95.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42867

(P2002-42867A)

(43) 公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト*(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 10/40 | | H 0 1 M 10/40 | A 5 H 0 1 1 |
| 2/02 | | 2/02 | K 5 H 0 2 1 |
| 2/16 | | 2/16 | P 5 H 0 2 9 |
| 4/58 | | 4/58 | 5 H 0 5 0 |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-230892(P2000-230892)

(22) 出願日 平成12年7月31日(2000.7.31)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 最相 圭司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

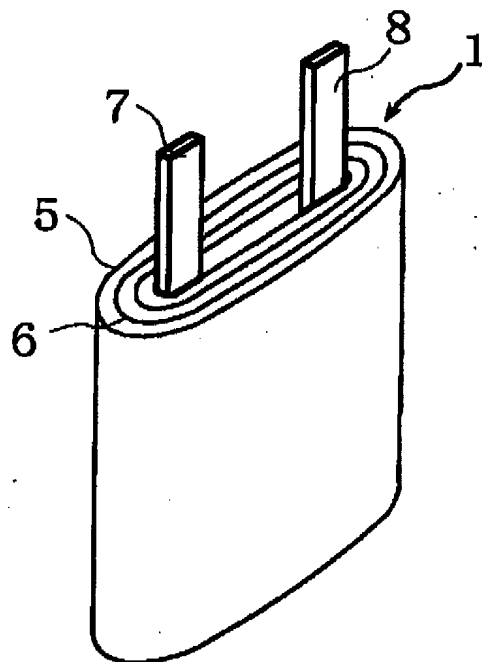
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 別個に作製した保護回路を組み込むのではなく、電池本来の機構を利用した自己完結的な手段でもってリチウムイオン二次電池の安全性とサイクル寿命の向上を図る。

【解決手段】 リチウムを挿入離脱可能な化合物を正極活物質とする正極と、リチウムを挿入離脱可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解液と、前記正負極の間に介装されたセパレータと、を有するリチウムイオン二次電池において、電解液を吸液した膨潤した半固体状態のポリフッ化ビニリデンをその空隙内に保持した不織布を前記パレータとし、かつ前記正極に対する前記負極の容量比を0.6以上0.95以下に規制する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを挿入離脱可能な化合物を正極活物質とする正極と、リチウムを挿入離脱可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解液と、前記正負極の間に介装されたセパレータと、を有するリチウムイオン二次電池において、前記セパレータがポリフッ化ビニリデンを保持した不織布からなり、前記正極に対する前記負極の容量比が0.6以上0.95以下に規制されている、ことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 前記不織布に保持されたポリフッ化ビニリデンが、電解液を吸液し膨潤した半固体状態のポリフッ化ビニリデンである、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 前記正極活物質が、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムよりなる群から1つ以上選択されたリチウム複合酸化物である、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 前記リチウム複合酸化物中の遷移金属が、他の遷移金属元素で部分置換されている、請求項3に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 前記他の遷移金属元素が、アルミニウムまたはマグネシウムである、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 前記正極活物質が、マンガン酸リチウムと、マンガン酸リチウムに対し質量比で0.05以上のコバルト酸リチウムまたは／およびニッケル酸リチウムを含むものである、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】 前記電解液が、電解質塩として LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ の少なくとも1つを含むものである、請求項1ないし6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項8】 前記電解液が、溶媒としてエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを含むものである、請求項1ないし7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項9】 前記リチウムイオン二次電池の電池ケースとして、アルミニウムフィルムと樹脂フィルムとが積層されたラミネート材で構成されたラミネート外装体が用いられている、請求項1ないし8のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンを吸蔵離脱可能な正負極活物質および非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池に関し、より詳しくは安全性を高めたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノートパソコン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しているが、このような状況にあって、軽量かつ高容量のリチウムイオン二次電池の利用が拡大している。

【0003】リチウムイオン二次電池は、正負極間でのリチウムの移動により充放電を行う電池であり、この種の電池には、一般にリチウムイオンを挿入離脱することができる炭素系材料（負極活物質）と、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等の遷移金属酸化物（正極活物質）と、リチウム塩を含む非水溶媒（電解液）が使用されている。このような構成のリチウムイオン二次電池は、適正な範囲で充放電が行われている限り優れた充放電特性を示す。

【0004】しかしながら、過剰充電された場合には、負極で吸蔵しきれないリチウムイオンが負極上で金属リチウムとして析出し、この析出物が針状（デンドライト）に発達し、遂にはセパレータを突き破って正極に達し内部短絡を引き起こす。そして、従来のリチウムイオン二次電池では、十分に成長したデンドライトが一気にセパレータを突き破るため、セパレータが大きく損傷されるとともに、内部短絡により電池性能が害されるほどに電池温度が上昇する。

【0005】また、過充電により正極の電位が高まる結果（例えば5Vを越えて上昇する）、正極において電解液の分解が生じる。電解液の分解は、電解液不足とともに電池内圧の上昇を招き、これに上記電池温度が加わると電極活物質と電解液との急激な反応を招くことになる。

【0006】このため、従来のリチウムイオン二次電池においては、別途で作製した保護回路を組み込み、電池電圧が過度に上昇したときには電流を遮断する等して電池の安全性を担保している。しかし、保護回路の組み込みは、電池価格の上昇を招くとともに、電池の一層の小型・軽量化を図る上での障害になる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、保護回路を別個に組み込むことなく、電池本来の機構を利用した手段でもって簡便にリチウムイオン二次電池の安全性とサイクル寿命の向上を図ろうとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明は下記構成を採用する。請求項1に記載の発明は、リチウムを挿入離脱可能な化合物を正極活物質とする正極と、リチウムを挿入離脱可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解液と、前記正負極の間に介装されたセパレータと、を有するリチウムイオン二次電池において、前記セパレータが、ポリフッ化ビニリデンを保持した不織布からなり、前記正極に対する前記負極の容量比が、0.6以上0.95以下に規制されていること

を特徴とする。

【0009】この構成によると、過充電によって金属リチウムが析出した場合、この金属リチウムが都合よく機能するので更なる過充電が防止でき、その結果として電池の安全性が向上し且つ電池のサイクル寿命が延びる。以下、この理由を説明する。

【0010】まず、上記構成では、正負極容量比を0.6以上0.95以下に規制するが、この構成であると、負極容量が正極容量よりも小さいので、充電時に正極より供給されるリチウムイオンが負極で収容しきれない。したがって、過剰のリチウムイオンが負極上で金属リチウムとなって析出し、さらなる充電の進行とともに発達して遂にはセパレータを突き破って正極にまで達することになる。

【0011】ここで、上記構成の不織布は、ポリフッ化ビニリデンとともに電解液が保持された無数の空間を有するので、微細な金属リチウムの析出物（デンドライト）が徐々に発達しながら不織布を貫通して正極側にまで延びることができる。よって、過充電の初期段階で正負極間が導通され更なる過充電が防止される。また、不織布は3次元的空隙が多く、かつ空隙が電解液を保持したポリフッ化ビニリデンで埋められているので、デンドライトが貫通したとしても、セパレータ機能が失われないので、引き続き実用電池としての機能を維持できる。

【0012】なお、従来の電池では、十分に発達した太いデンドライトによって突発的にセパレータが突き破られて一気に大電流が流れるため、電池寿命が尽きることになる。また、ポリフッ化ビニリデンを保持していない不織布、特に薄い不織布を用いた場合には、正負極が直接接触する恐れがある。

【0013】以上から、上記構成によると、自己完結型の安全機構付きリチウムイオン二次電池を実現することができ、この電池では、過充電の初期段階で発生するデンドライトにより負極と正極が導通されるので、更なる過充電が防止される。そして、この導通は微細なデンドライトによってなされるので、電池の安全性が損なわれることはないし、電池の寿命が尽きることもない。

【0014】ところで、従来のリチウムイオン二次電池では、過充電による金属リチウムの析出を防止するために、正極よりも負極容量を大きくする構成が採用されている（例えば、正負極容量比が1.1前後）。これに対し、本発明では、負極容量が正極容量に対し0.6以上0.95以下に規制されているので、従来よりも電池の小型・軽量化を図り易い。

【0015】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池において、前記不織布に保持されたポリフッ化ビニリデンが、電解液を吸液し膨潤した半固体状態のポリフッ化ビニリデンであることを特徴とする。

【0016】電解液を吸液し半固体状（ゲル状）になっ

たポリフッ化ビニリデンは、柔らかいので微細なデンドライトが容易に貫通できる。したがって、この構成であると、過充電の初期に発生するデンドライトにより内部短絡を生じさせることができ、電池発熱や分解ガスによる電池内圧の上昇を一層確実に抑制できる。また、この構成であると、貫通したデンドライトの周囲を半固体状のポリフッ化ビニリデンが取り巻くので、貫通孔によりセパレータ機能が損傷されることがないとともに、微細なデンドライトの段階で内部短絡させることができるので、電池性能の低下が小さい。

【0017】請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池において、前記正極活物質が、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムよりなる群から1つ以上選択されたリチウム複合酸化物であることを特徴とする。

【0018】これらのリチウム複合酸化物を正極活物質とすると高エネルギー密度の電池を構成でき、これらのリチウム複合酸化物を用いた電池において、内部短絡による過充電防止機構を有効に機能させることができる。

【0019】請求項4に記載の発明は、請求項3に記載のリチウムイオン二次電池において、前記リチウム複合酸化物中の遷移金属が、他の遷移金属元素で部分置換されていることを特徴とする。

【0020】前記リチウム複合酸化物中の遷移金属を部分的に他の遷移金属で置換することにより正極活物質としてのリチウム複合酸化物の高温安定性等を向上させることができるが、部分置換したリチウム複合酸化物においても、内部短絡による過充電防止機構が有効に機能する。

【0021】請求項5に記載の発明は、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池において、前記他の遷移金属元素が、アルミニウムまたはマグネシウムであることを特徴とする。

【0022】アルミニウムまたはマグネシウムで部分置換したコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウム等を正極活物質として用いた電池であると、内部短絡による過充電防止機構が一層有効に機能する。よって、安全機構を外付けすることなくして、過充電による電池温度の上昇を招かない安全性に優れたリチウムイオン二次電池を実現できる。

【0023】請求項6に記載の発明は、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池において、前記正極活物質が、マンガン酸リチウムと、マンガン酸リチウムに対し質量比で0.05以上のコバルト酸リチウムまたは／およびニッケル酸リチウムとを含むものであることを特徴とする。

【0024】マンガン酸リチウムは安価である等の利点があるが、マンガン酸リチウムのみを用いた正極であると、内部短絡を利用した過充電防止機構が十分に機能しない。しかし、マンガン酸リチウムに、質量比で0.0

5以上のコバルト酸リチウムまたは／およびニッケル酸リチウムを配合した混合系であると、過充電防止機構が十分に機能するようになる。よって、上記構成であると、安全性、信頼性に優れたリチウムイオン二次電池を安価に提供できることになる。

【0025】請求項7に記載の発明は、請求項1ないし6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記電解液が、電解質塩として LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ の少なくとも1つを含むことを特徴とする。

【0026】これらの電解質塩を含む電解液を用いた電池であると、内部短絡を利用した過充電防止機構が確実に機能する。よって、この構成であると、安全性が高く、かつサイクル寿命の長いリチウムイオン二次電池を提供できる。

【0027】請求項8に記載の発明は、請求項1ないし7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記電解液が、溶媒としてエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを含むことを特徴とする。

【0028】これらの溶媒を用いた電解液であると、内部短絡を利用した過充電防止機構が確実に機能する。よって、この構成であると、安全性が高く、かつサイクル寿命の長いリチウムイオン二次電池を提供できる。

【0029】請求項9に記載の発明は、請求項1ないし8のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記リチウムイオン二次電池の電池ケースとして、アルミニウムフィルムと樹脂フィルムとが積層されたラミネート材で構成されたラミネート外装体がいわれていることを特徴とする。

【0030】ラミネート材を用いてなるラミネート外装体は、金属缶などの電池ケースに比較して内圧に対する抵抗性が小さい。よって、ラミネート外装体を用いたリチウムイオン二次電池は、内圧により密閉性が害され易いが、このような電池に本発明にかかる過充電防止機構を適用すると、その作用効果が顕著に発揮される。更に、本発明にかかる過充電防止機構は特別の部材を必要とせず、また外付けの電子回路を必要としないので、ラミネート外装体と組み合わせることにより、電池の一層の軽量・薄型化を図ることができることになる。

【0031】

【実施の形態】本発明の実施の形態を、実施例と実験により説明する。

(実施例1) 実施例1にかかるリチウムイオン二次電池は次のようにして作製された。

【0032】〈正極〉炭酸リチウム(Li_2CO_3)と酸化コバルト(Co_3O_4)を700～900℃の温度で焼成して正極活物質としてのコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を作製した。このコバルト酸リチウムと、導電助剤としての黒鉛およびケッチェンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂とを、質量比で90:3:2:

5の割合で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解して活物質ペーストとなした。

【0033】この活物質ペーストをドクターブレード法により厚み20μmのアルミ箔(金属芯体)の両面に均一に塗布した後、100～150℃の温度で真空乾燥して、ペースト中の有機溶媒を除去した。次いで、この極板を厚みが0.17mmになるようにロールプレス機により圧延して正極となした。

【0034】〈負極〉リチウムイオンを吸蔵・脱離することのできる天然黒鉛(層間距離 $d_{002}=3.36\text{\AA}$)からなる負極活物質と、結着剤としてのフッ素樹脂とを、質量比で95:5の割合で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドンに溶解してペーストとした。このペーストをドクターブレード法により金属芯体としての銅箔(厚み20μm)の両面に均一に塗布した後、100～150℃の温度で真空乾燥しペースト中の有機溶媒を除去した。次いで、この極板を厚みが0.14mmになるようにロールプレス機により圧延して負極となした。

【0035】〈セパレータ〉ポリエチレンテレフタレート(PET)製不織布(厚み30μm)に、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を保持させたものをセパレータとした。ポリフッ化ビニリデンの保持方法としては、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の等容積混合液(体積比1:1)に、ポリフッ化ビニリデン樹脂を10質量%溶解したPVdF溶液を用意し、この溶液に上記不織布を24時間浸漬した後、乾燥する方法を用いた。

【0036】上記ポリフッ化ビニリデンとしては、例えばフッ化ビニリデンホモポリマー、またはフッ化ビニリデンと二フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンから選択される1種以上とのフッ化ビニリデン共重合体を使用することができる。また、不織布としては、上記PETの他、例えばポリアミド系樹脂繊維、ポリプロピレン樹脂繊維などを用いた不織布を使用することができる。なお、不織布はこれらに限定されるものではなく、電気絶縁性を有しかつ電池内での安定性に優れたものであればよい。

【0037】〈電解液〉エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1:1となるように混合した混合溶媒に、 LiPF_6 (電解質塩)を1モル/リットル濃度に溶解した溶液を電解液とした。

【0038】〈電池ケース〉ポリエチレンテレフタレートフィルムとアルミニウムフィルムとポリプロピレンフィルムとが順次積層されたラミネートシートを用いて筒状の外装体を作製し、これを電池ケースとした。

【0039】〈電池の組み立て〉図1～3に基づいて電池の組み立て方法を説明する。まず正極5の芯体に正極集電タブ7を取付け、負極6の芯体に負極集電タブ8を取り付けた後、正負電極間に上記不織布を介装し、巻取り機で渦巻き状に巻いた。その後、その最外周をテープで

止め、偏平に押しつぶして板状渦巻電極体1と成した。

【0040】板状渦巻電極体1を筒状のラミネート外装体3の収納空間2内に、正負集電タブ7・8が外側に突き出るようにして収納し、正負集電タブ7・8側の開口4aを加熱溶着した。次いで、もう一方の開口から上記電解液を5ml注液した後、当該開口を同様に加熱溶着し封止(4b)し、実施例1にかかるリチウムイオン二次電池を作製した。この電池の実容量は500mAhであり、正負容量比は0.9であった。なお、4cはラミネート材を筒状とするときの溶着部位を示す。

【0041】ここで、正負容量比とは、正極電位が金属リチウムを基準(対極)として4.3Vに到達するまで充電を行った場合における正極の充電容量を分母とし、負極電位が金属リチウムを基準(対極)として0Vに到達するまで充電を行った場合における負極の充電容量を分子とした場合における負極容量/正極容量の比を意味する。

【0042】(比較例1) PVdFを含浸させないポリエチレン製微多孔膜をセパレータとして用いたこと以外は、上記実施例1と同様にして比較例1にかかるリチウムイオン二次電池を作製した。

【0043】〈過充電試験〉実施例1と比較例1の電池に対し、上限電圧を14Vとし、電流値500mA(1C)で5時間の充電を行った。そして、電池の膨らみ程度と封止部の状態を調べた。この結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

| 検査項目 | 実施例1 | 比較例1 |
|---------------|------|-------|
| 外装体の厚みの増加(mm) | 0.65 | 23.56 |
| 封止部の状態 | 変化なし | 剥がれ |

【0045】表1に示すように、PVdFを含浸させた不織布をセパレータとした実施例1は、過充電試験にお

ける電池の膨張が僅か(0.65mm)であり、封止部の異常が認められなかった。他方、ポリエチレン製微多孔膜を用いた比較例1は、過充電試験において23.56mmという大幅な膨張が認められた。また、封止部に剥がれが認められた。なお、封止部に剥がれは電池の密閉性が害されたことを意味する。

【0046】この結果は次のように考えられる。比較例1では、過充電の結果、正極電位が電解液の分解開始電位以上になったために、正極において電解液の分解が生じ、この時発生する分解ガスにより電池が膨張したものと考えられる。他方、PVdFを含浸させた不織布をセパレータとして用いた実施例1では、過充電の初期において内部短絡が生じ、これ以上の過充電が進まなかったために、正極におけるガス発生量が顕著に少なくなったものと考えられる。なお、過充電の初期に発生する析出物は微細であるので、これによる内部短絡であると、一気に過大な電流が流れることはない。よって、電池温度の上昇が少ない。

【0047】(実験の部)表1の結果から、PVdFを含浸させた不織布をセパレータとして用いると過充電に伴う電池内圧の上昇を抑制できることが確認できたので、以下では他の条件についての検討を行った。

【0048】〈実験1〉実験1では、正負極容量比と過充電特性の関係を調べた。具体的には、正極活物質である LiCoO_2 の量を変化させた5通りの正極を作製し、これの正極を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池(No. 2-1 から2-5)を作製した。そして、実施例1と同様な過充電試験を行い、充電時における電池最高温度と電池電圧の測定を行った。表2に実験1の電池の正負極容量比と、過充電試験結果を示す。また、図4に過充電量と電池電圧の関係を示す。

【0049】

【表2】

| 電池No. | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 2-4 | 2-5 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 正負極容量比 | 0.5 | 0.6 | 0.8 | 0.95 | 1.0 |
| 電池温度(℃) | 120以上 | 50~60 | 50~60 | 50~60 | 70~80 |
| 封止部の状態 | * | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 剥がれ |

(正極活物質; コバルト酸リチウム、*温度による変形)

【0050】図4から判るように、No. 2-2 ~ 2-4の電池については、過充電量が200%前後に達すると電池電圧の変化が平坦となり、このときの電圧は正負容量比の大きい順、すなわちNo. 2-4 から2-2 の順に大きかった。なお、No. 2-2 からNo. 2-4の平坦部電圧は、4.7V~4.5Vであり、これらの電池では、平坦部の出現と同時に電池温度が上昇し始めたが、いずれも50~6

0℃の温度上昇に止まり、封止部に液漏れ等の異常は認められなかった。つまり、500%の過充電量を供給した電池についても、実用電池としての性能が保持されていた。

【0051】これらに対し、No. 2-1の電池は、電池電圧が4V程度にしか上昇せず、実用電池として十分に機能し得ないものであった。また、過充電量250%付近

で電池温度が120℃程度まで上昇した。他方、No. 2-5の電池は、電圧が平坦になる前に電池温度の上昇が始まり、電池内圧により電池封口部の一部に剥がれ（開口）が生じた。また、過充電量が350%に達した段階で電池電圧が9V程度に上昇した。

【0052】以上の結果から、ポリフッ化ビニリデンが保持された不織布をセパレータとし、正負極容量比を0.6から0.95の範囲に規制することにより、過充電に対し信頼性、安全性の高い電池が提供できることが明らかになった。

【0053】なお、上記結果は次のように考察できる。コバルト酸リチウムを正極活物質と、黒鉛を負極活物質とするリチウムイオン二次電池の通常の作動電圧は4.2V前後であるが、この電池電圧を越えて更に充電されると、正極の電位が上昇し電解液の分解が生じるようになる。ここで、正負極容量比が0.6から0.95であるNo. 2-2～2-4の電池では、正負極容量比が適正であるので、電池電圧が4.2Vを越えた初期の段階（過充電の初期段階）でデンドライトが発生し、かつこのデン

ドライトがセパレータを貫通して正負極間を導通させる。よって、それ以上の過充電が防止されたものと考えられる。

【0054】他方、正負極容量比が0.5のNo. 2-1は、負極容量が小さすぎるために、リチウム金属の析出量が過大となり、通電量の大きい内部短絡を生じるために、電池温度の上昇が大きくなったものと考えられる。また、No. 2-5では、負極容量と正極容量の差が小さいために、デンドライトの発達が不十分になり、内部短絡による過充電防止機構が十分に機能しなかったものと考えられる。

【0055】（実験2）実験2では、ニッケル酸リチウムを正極活物質とした場合における正負極容量比と過充電特性との関係を調べた。具体的には、正極活物質としてニッケル酸リチウムを用いたこと以外は実験1と同様に行った。実験2の結果を表3および図5に示す。

【0056】

【表3】

| 電池No. | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 3-4 | 3-5 |
|----------|--------|------|------|------|------|
| 正負極容量比 | 0.5 | 0.6 | 0.8 | 0.95 | 1.0 |
| 電池温度 (℃) | 120 以上 | 55前後 | 55前後 | 55前後 | 75前後 |
| 封止部の状態 | * | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 剥がれ |

（正極活物質：ニッケル酸リチウム、*温度による変形）

【0057】表3および図5より、ニッケル酸リチウムを用いた場合においても、正負容量比が0.6～0.95の間で良好な結果が得られることが判った。但し、ニッケル酸リチウムの場合、過充電量100%付近で電池電圧の抑制傾向が認められた。このことからニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムの場合に比較し、より少ない過充電量でリチウム金属の析出が始まるものと考えられる。なお、詳細なデータの記載を省略するが、マンガン酸リチウムを正極活物質とした場合においても、実験1、2とほぼ同様な結果が得られている。

【0058】（実験3）実験3では、正負極容量比を0.9（共通）とし、正極活物質として LiCoO_2 と LiMn_2O_4 の混合物を用い、更にPVdFを保持させた不織布をセパレータとした電池（No. 4-1～4-4）と前記したポリエチレン製微多孔膜を用いた電池（No. 4-5）を作製し、実施例1と同様な過充電試験を行い、電池の膨張程度を調べた。その結果を表4に示した。なお、表4の $\text{LiCoO}_2 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ 比は質量比である。

【0059】

【表4】

| 電池No. | 4-1 | 4-2 | 4-3 | 4-4 | 4-5 |
|--|------|------|------|------|-------|
| セパレータ | 不織布 | 不織布 | 不織布 | 不織布 | 多孔膜 |
| $\text{LiCoO}_2 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ 比 | 0.10 | 0.07 | 0.05 | 0 | 0 |
| 電池の膨張 | 0.58 | 0.78 | 0.70 | 2.56 | 28.84 |

（不織布：PVdF保持不織布、正負極容量比=0.9）

【0060】表4に示すように、No. 4-1～4-3の電池は、殆ど電池の膨らみがなかった。他方、マンガン酸リチウムのみでNo. 4-4は、No. 4-1～4-3に比較し電池膨張が大きく、若干電池形状の変形があった。また、ポ

リエチレン製微多孔膜を用い、かつ正極活物質としてマンガン酸リチウムのみを用いたNo. 4-5では、電池膨張が顕著であった。

【0061】これらの結果より、過充電防止機構を確実

に機能させるには、正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、またはコバルト酸リチウムとマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) との混合物を用いることが好ましいことが判る。この結果は次のように考察できる。

【0062】正負極容量比が0.9に規制された電池では、正極電位が4.3V付近に到達するまでのリチウム離脱量は概ね同じである。しかし、さらに充電が進行した場合、マンガン酸リチウムはコバルト酸リチウムに比較し質量当たりのリチウム放出量が少ないために、より早い段階でリチウムの離脱が終了し、この結果として、内部短絡による過充電防止機構が有効に機能しないと考えられる。すなわち、マンガン酸リチウム正極では、内部短絡による過充電防止機構が機能する前に、正極電位が上昇してしまうと考えられる。他方、マンガン酸リチウムに対しコバルト酸リチウムを0.05以上配合すると、コバルト酸リチウムが有効に作用して内部短絡による過充電防止機構を機能させるので、正極でのガスの発生が抑制されたものと考えられる。なお、本発明者は、コバルト酸リチウムに代えてニッケル酸リチウム (Li

NiO_2) を使用した場合においても同様な効果が得られることを確認している。

【0063】(実験4) コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 中のコバルトの5モル%を他の遷移金属 (Al 、 Cr 、 Mg 、 Ti 、 Li) で置換した金属化合物を作製し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様にしてNo. 5-1 ~ 5-5 の電池を作製した。そして、これらの電池について実施例1と同様にして過充電試験を行い、部分置換の影響を調べた。この結果を表5および図6に示す。

【0064】ここで、コバルトの一部を他の遷移金属で部分置換する手段としては、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と酸化コバルト (Co_3O_4) とアルミニウム等の遷移金属の酸化物とを混合したものを700~900℃の温度で焼成する方法を採用した。また、この方法により所期の目的物が得られていることをX線回折法により確認した。

【0065】

【表5】

| 電池No. | 5-1 | 5-2 | 5-3 | 5-4 | 5-5 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 置換元素 | Al | Cr | Mg | Ti | Li |
| 電池最高温度 | 45 | 55 | 44 | 56 | 55 |

【0066】表5より明らかなごとく、No. 5-1 ~ 5-5 の電池では、何れも電池温度の大幅な上昇が認められず、特に置換金属としてAlまたはMgを用いると、一層顕著に電池温度の上昇を抑制できることが判った。また図6において、何れの電池も過充電による電池電圧の異常な上昇が無いことが判った。また、別途で行った実験により、ニッケル酸リチウムのニッケルの一部、或いはマンガン酸リチウムのマンガンの一部を他の遷移金属で置換した金属化合物においても、金属リチウムによる内部短絡を積極的に利用した本発明にかかる過充電防止機構が有効に機能することが確認された。

【0067】更に、以上の結果を踏まえ、他の遷移金属の置換量を0から10%の範囲で変化させて同様な検討を行ったところ、置換量が2~7モル%の範囲においてサイクル特性、特に高温サイクル特性に優れた電池が得られることが判った。2~7モル%の範囲が好ましいのは、2モル%未満であると、十分な置換効果が得られな

くなる一方、10モル%を越えると、活物質としての容量が大きく低下するため却って電池性能が低下するからである。

【0068】(実験5) 実験5では、電解液に溶解させる電解質塩の影響を調べた。具体的には、正極活物質としてコバルト酸リチウム、負極活物質として天然黒鉛 (層間距離 $d_{002} = 3.36 \text{ \AA}$)、セパレータとしてPVdFを含む前記不織布を用い、電解液としてはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒 (体積比) に LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 の何れかを1モル/L濃度に溶解した溶液を用いた。その他については、実施例1と同様に行って正負極容量比が0.9のリチウムイオン二次電池No. 6-1 ~ 6-5 (表6) を作製した。

【0069】

【表6】

| 電池No. | 6-1 | 6-2 | 6-3 | 6-4 | 6-5 |
|-------|-----------------|-----------------|---|------------------|----------------------------|
| 電解質塩 | LiPF_6 | LiBF_4 | $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ | LiClO_4 | LiCF_3SO_3 |

【0070】これらの電池について実施例1と同様な条件で過充電試験を行った。この結果を図7に示す。図7から明らかなように、No. 6-1 ~ 6-3 の電池では、過

充電による電池電圧の異常が認められなかった。他方、No. 6-4 ~ 6-5 の電池では過充電量が180%前後に達した段階で電池電圧が急激に上昇した。なお、図7にお

いて、V-C曲線が電池電圧14Vで平坦となっているのは、充電電圧の上限を14Vとしたからである。

【0071】この結果より、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 を電解質塩とする電解液を用いた場合には、本発明にかかる過充電防止機構が十分に機能しない一方、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を用いた場合には、過充電防止機構が良好に機能することが判った。なお、コバルト酸リチウムに代えて、ニッケル酸リチウムや、ニッケル酸リチウムとコバルト酸リチウムの混合物を用いた場合においても図7と同様な結果が得られた。

【0072】図7の結果は次のように考えられる。 LiPF_6 、 LiBF_4 、または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を用いた電解液は、 LiClO_4 または LiCF_3SO_3 を用いた電解液に比較し、金属リチウムが析出し易い。したがって、過充電が進む前に負極上に微細な金属リチウム（デンドライト）が析出し、これが発達して正負極間を導通するため、異常な電池電圧の上昇が防止される。他方、 LiClO_4 または LiCF_3SO_3 を用いた電解液では、デンドライトの成長が遅いため、正負極間の導通による過充電防止機構が機能する前に過充電が進行してしまい、その結果として電池電圧が異常に上昇したと考えられる。

【0073】（実験7）実験7では、電解液を構成する有機溶媒の種類と本発明にかかる過充電防止機構の発現との関係を調べた。具体的には、正極活物質としてコバルト酸リチウム、負極活物質として天然黒鉛（層間距離 $d_{002} = 3.36 \text{ \AA}$ ）、セパレータとしてPVdFを含む前記不織布または前記ポリエチレン製微多孔膜を用い、電解液用の有機溶媒として表7に示す各種の溶媒を用い、電解質塩として LiPF_6 を1モル/Lとしたこと以外は、実施例1と同様にしてNo. 7-1～7-28の電池を作製した。そして、実施例1と同様な過充電試験を

行った。これらの結果を表7（1）～（4）に一覧表示する。

【0074】表7において、セパレータとしてPVdFを含む不織布を用いたNo. 7-1～7-14のうち、少なくともECまたはPCを含む電解液を用いた電池（No. 7-1～7-8、7-13、7-14）については、過充電に起因する電池温度および電池電圧の異常な上昇が認められなかった。これに対し、ECまたはPCを含まない電解液を用いた電池（No. 7-9～7-12）においては、電圧の上昇や封口部の剥がれが認められ、電池の密閉性が害されていた。

【0075】他方、セパレータにポリエチレン製微多孔膜を用いたNo. 7-15～7-28は、何れも電池温度および電池電圧の異常上昇が認められるとともに、何れも電池の密閉性が大きく害されていた。なお、表7の密閉性 Δ は密閉性 \times よりも封口部の剥がれの程度が小さいことを意味している。

【0076】以上の結果から、電解液の溶媒を変えた場合であっても本発明にかかる過充電防止機構は有効に機能すること、本発明にかかる過充電防止機構を確実に機能させるためには、電解液にEC（エチレンカーボネート）またはPC（ポリエチレンカーボネート）を含めるのが好ましいこと、およびECまたはPCを含む電解液を用いた場合であっても、ポリエチレン製微多孔膜を用いた場合には、内部短絡による過充電防止機構が有効に機能しないことが明らかになった。なお、電解液にECまたはPCを含めると内部短絡による過充電防止機構が確実に機能するようになるのは、これらの溶媒を含む電解液であると、リチウムの針状結晶が成長しやすいためと考えられる。

【0077】

【表7】

(1)

| 電池No. | 7-1 | 7-2 | 7-3 | 7-4 | 7-5 | 7-6 | 7-7 |
|---------|--------|--------|--------|-----------------|--------|--------|--------|
| 有機溶媒 | EC/DEC | EC/DMC | EC/EMC | EC/ γ BL | PC/DEC | PC/DMC | PC/EMC |
| 過充電試験結果 | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし |

(No. 7-1 ~ 7-7 ; PVdFを含む不織布を使用)

(2)

| 電池No. | 7-8 | 7-9 | 7-10 | 7-11 | 7-12 | 7-13 | 7-14 |
|---------|-----------------|------|------|------|-------------|------|------|
| 有機溶媒 | PC/ γ BL | DEC | DMC | EMC | γ BL | EC | PC |
| 過充電試験結果 | 異常なし | 電圧上昇 | 電圧上昇 | 密閉性△ | 密閉性△ | 異常なし | 異常なし |

(No. 7-8 ~ 7-14 ; PVdFを含む不織布を使用)

(3)

| 電池No. | 7-15 | 7-16 | 7-17 | 7-18 | 7-19 | 7-20 | 7-21 |
|-------|--------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| 有機溶媒 | EC/DEC | EC/DMC | EC/EMC | EC/ γ BL | PC/DEC | PC/DMC | PC/EMC |
| 試験結果 | 温度・電圧上昇、密閉性× | 温度・電圧上昇、密閉性× | 温度・電圧上昇、密閉性× | 温度・電圧上昇、密閉性× | 温度・電圧上昇、密閉性× | 温度・電圧上昇、密閉性× | 温度・電圧上昇、密閉性× |

(No. 7-15 ~ 7-21 ; ポリエチレン製微多孔膜を使用)

(4)

| 電池No. | 7-22 | 7-23 | 7-24 | 7-25 | 7-26 | 7-27 | 7-28 |
|-------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 有機溶媒 | PC/ γ BL | DEC | DMC | EMC | γ BL | EC | PC |
| 試験結果 | 温度・電圧上昇大、密閉性× | 温度・電圧上昇大、密閉性× | 温度・電圧上昇大、密閉性× | 温度・電圧上昇大、密閉性× | 温度・電圧上昇大、密閉性× | 温度・電圧上昇大、密閉性× | 温度・電圧上昇大、密閉性× |

(No. 7-22 ~ 7-28 ; ポリエチレン製微多孔膜を使用)

【0078】また別途で行った実験により、 LiBF_4 または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などの他の電解質塩とEC、PCなどの有機溶媒との組み合わせにおいても、表7と同様な結果が得られることが確認された。

【0079】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、内部短絡を積極的に利用して過充電を防止する本発明によると、特別な部材を用いることなくして、自己完結的に過充電に起因する電池温度の上昇や、電池内でのガス発生を抑制することができる。よって、本発明によると、信頼性、安全性に優れたリチウムイオン二次電池を安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にかかる板状渦巻電極体を示す図であ

る。

【図2】実施例1にかかるラミネート外装体を示す断面図である。

【図3】実施例1にかかるリチウムイオン二次電池の正面図である。

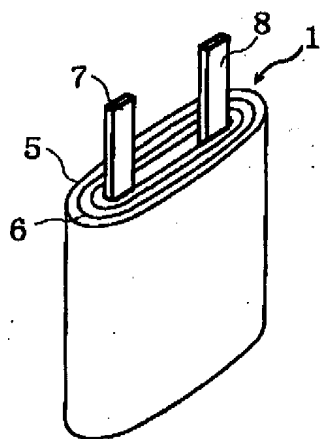
【図4】実験1における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図5】実験2における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

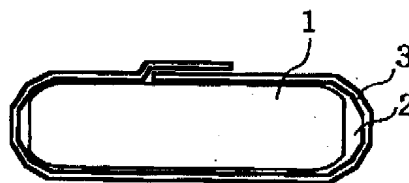
【図6】実験4における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図7】実験6における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

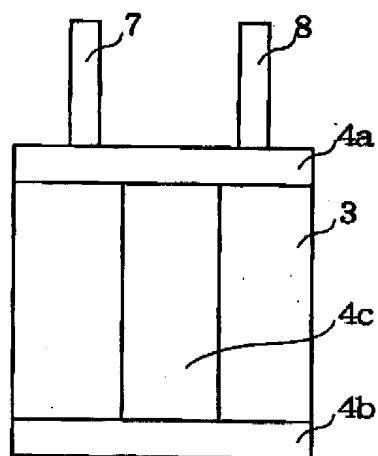
【図1】



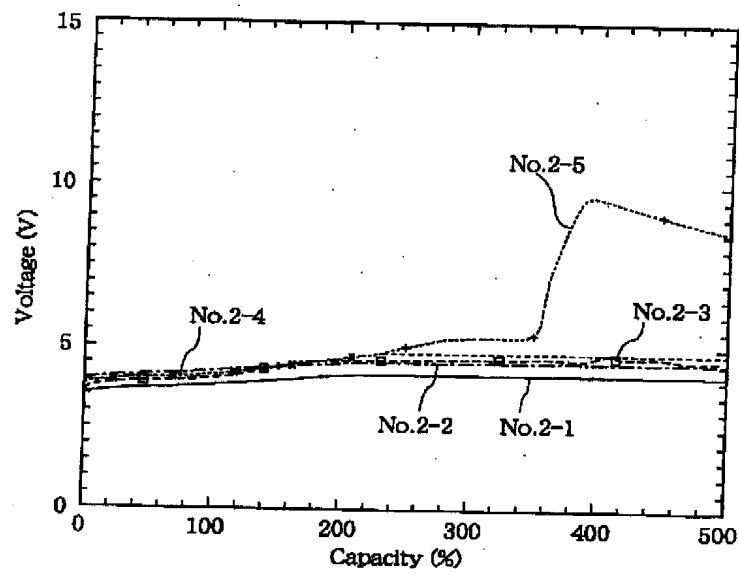
【図2】



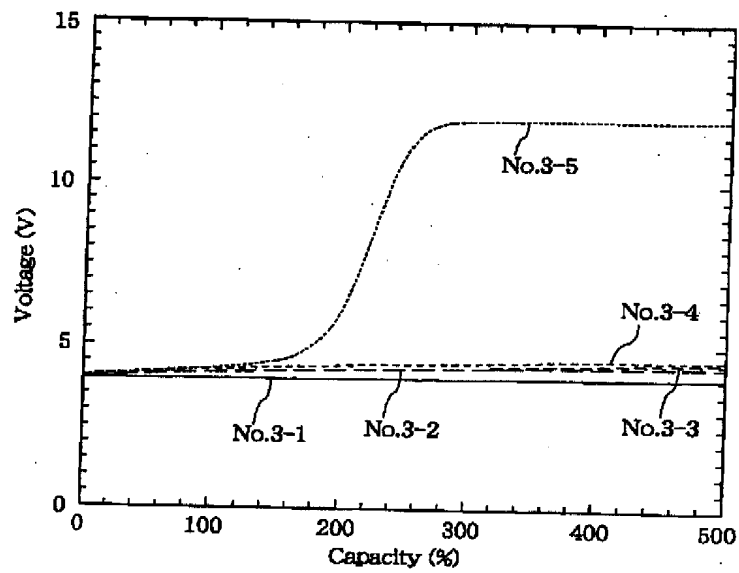
【図3】



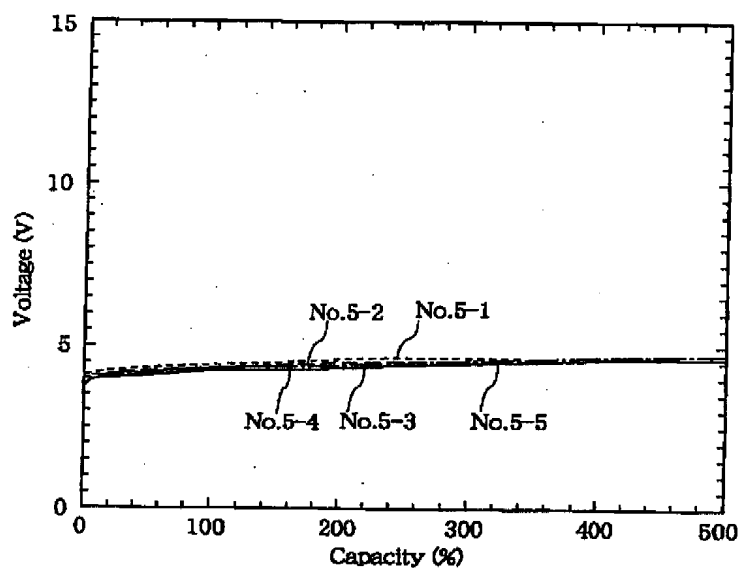
【図4】



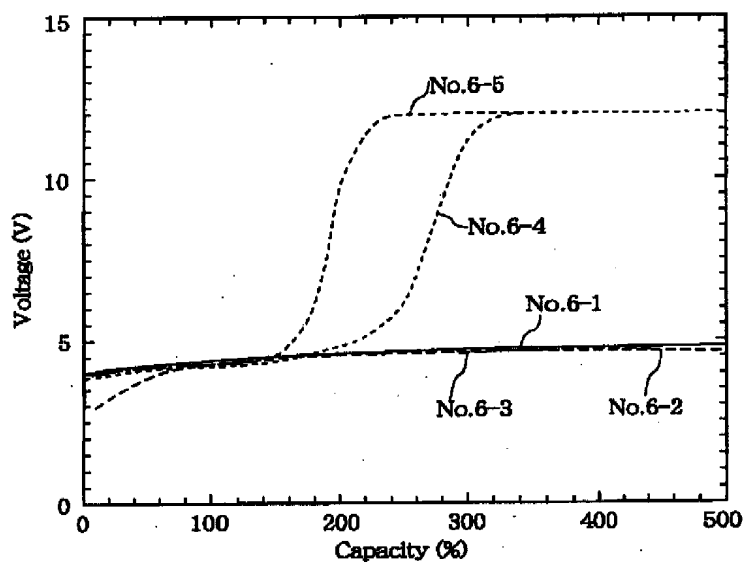
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 生川 訓
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA13 CC02 CC06 CC10
5H021 CC02 EE10 EE16 EE27
5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL07 AM03
AM05 AM07 BJ04 BJ14 DJ04
DJ09 DJ15 EJ12 HJ01 HJ19
5H050 AA07 AA15 BA17 CA08 CA09
CB08 DA09 DA19 EA24 FA16
HA01 HA19